

SÉRIE A

N° 215

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

N° D'ORDRE 239

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

David J. MALAN

M. Sc.

1^{re} THÈSE

**ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION
DE QUELQUES GAZ
A DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES**

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 27 janvier 1931, devant la Commission d'examen

MM. COTTON

Président.

FABRY

DARMOIS

} *Examineurs.*

PARIS

LIBRAIRIE LOUIS ARNETTE

2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

1931

SÉRIE A

N° 215

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

N° D'ORDRE 239

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

David J. MALAN

M. Sc.

1^{re} THÈSE

ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION DE QUELQUES GAZ A DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le janvier 1931, devant la Commission d'examen

MM. COTTON

Président.

FABRY

DARMOIS

} *Examineurs.*

PARIS

LIBRAIRIE LOUIS ARNETTE

2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2

1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires. { A. JOANNIS. | A. FERNBACH.
H. LE CHATELIER. | A. LEDUC.
H. LEBESGUE. | E. HÉROUARD.

	Emile PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	
	G. KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.	
	E. GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.	
	P. JANET	Electrotechnique générale.	
	F. WALLERANT	Minéralogie.	
	P. PAINLEVÉ	Mécanique analytique et mécan. céleste.	
	Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.	
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale et radioactivité.	
	M. CAULLERY	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	
	G. URBAIN	Chimie minérale.	
	Emile BOREL	Calcul des probabilités et Phys. mathém.	
	L. MARCHIS	Aviation.	
	Jean PERRIN	Chimie physique.	
	Rémy PERRIER	Zoologie. (Enseignement P. C. N.).	
	H. ABRAHAM	Physique.	
	M. MOLLIARD	Physiologie végétale.	
	E. CARTAN	Géométrie supérieure.	
	L. LAPICQUE	Physiologie générale.	
	E. VESSIOT	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	
<i>Professeurs</i>	A. COTTON	Physique générale.	
	J. DRACH	Application de l'analyse à la géométrie.	
	Charles FABRY	Physique.	
	Charles PÉREZ	Zoologie.	
	Léon BERTRAND	Géologie structurale et géologie appliquée.	
	R. LESPIEAU	Théories chimiques.	
	E. RABAUD	Biologie expérimentale.	
	P. PORTIER	Physiologie comparée.	
	E. BLAISE	Chimie organique.	
	P.-A. DANGEARD	Botanique.	
	P. MONTEL	Mécanique rationnelle.	
	P. WINTREBERT	Anatomie et histologie comparées	
	O. DUBOSCQ	Fiologie maritime.	
	G. JULIA	Mathématiques générales.	
	A. MAILHE	Etude des combustibles.	
	L. LUTAUD	Géographie physique et géologie dynam.	
	Eugène BLOCH	Physique théorique et physique céleste.	
	Henri VILLAT	Mécanique des fluides et applications.	
	Ch. JACOB	Géologie.	
	P. PASCAL	Chimie générale.	
	V. AUGER	Chimie appliquée.	
	E. ESCLANGON	Astronomie.	
E. PÉCHARD ...	Chimie (Enseig ^t P. C. N.).	H. MOUTON	Chimie physique.
M. GUICHARD	Chimie minérale.	L. JOLEAUD	Paléontologie.
A. GUILLET	Physique.	M. JAVILLIER	Chimie biologique.
C. MAUGUIN	Minéralogie	A. DEFOUR	Physique (P. C. N.).
L. BLARINGHEM	Botanique.	F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
A. MICHEL-LÉVY	Pétrographie.		
A. DEREIMS	Géologie.	ROBERT-LÉVY	Zoologie.
A. DENJOY	Calcul différentiel et intégral.	L. DUNOYER	Optique appliquée.
H. BÉNARD	Physique (P. C. N.).	A. GUILLIERMOND	Botanique (P. C. N.).
E. DARMOIS	Physique.	A. DEBIERNE	Radioactivité.
G. BRUHAT	Physique.	M. FRÉCHET	Calcul des Probabilités et Physiques mathém.
		M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.

Secrétaire..... A. PACAUD.



A MES PARENTS

A Monsieur CHARLES FABRY

Membre de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

*Respectueux hommage de profonde
reconnaissance.*

A MES PROFESSEURS

MM. A. OGG.

B. SCHONLAND.

J. STEPH. VAN DER LINGEN

Université de Cape Town

ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION
DE QUELQUES GAZ
A DES TEMPÉRATURES ÉLEVÉES

INTRODUCTION

Ce travail a été commencé à l'instigation de M. le P^r Fabry dans le but initial de voir si, à des températures élevées, l'oxygène se transformait en ozone. Depuis longtemps déjà des physiciens avaient essayé de prouver la présence d'ozone dans l'oxygène chaud. Ce en quoi ce travail diffère des travaux antérieurs c'est par la méthode employée, méthode développée pour la première fois par MM. Fabry et Buisson, la photométrie photographique.

Quand l'oxygène est chauffé, les bandes d'absorption observées pour la première fois par Schumann, s'étendent vers des longueurs d'onde plus grandes. L'observation de ce spectre m'a donné l'idée de voir ce que peuvent donner d'autres gaz quand on les chauffe. Pour cela il faut des gaz (*a*) qui ne se décomposent pas aux températures employées, ou qui se décomposent seulement lentement et (*b*) qui ont des spectres d'absorption à froid qui ne sont pas loin dans l'ultraviolet de la région de Schumann, les spectrographes employés n'étant pas à vide. Cette condition n'existe plus si des niveaux électroniques supérieurs sont excités, ce qui pourrait

donner d'autres systèmes de bandes loin des bandes du gaz froid. Ce cas n'a été observé pour aucun des gaz étudiés, même à 1400° C température la plus haute obtenue.

Le travail a été divisé en cinq chapitres. Le premier est consacré à la description du matériel expérimental, dans le deuxième se trouve un exposé sur la formation de l'ozone, le troisième est une étude sur les bandes de l'oxygène. Dans le quatrième on trouve une description des bandes du gaz ammoniac. Enfin, le cinquième est consacré à la description des résultats trouvés avec les divers gaz essayés.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. le Pr Fabry qui s'est vivement intéressé à mes recherches et m'a donné de précieux conseils. Je suis heureux de lui témoigner ici ma vive reconnaissance.

Je veux aussi remercier M. le Pr Cotton de m'avoir permis de travailler dans son laboratoire au microphotomètre.

Je remercie également M. Dureuil ainsi que MM. Chalonge et Lambrey pour toute leur amicale assistance.

CHAPITRE I

MATÉRIEL EXPÉRIMENTAL

Source de lumière :

Pour l'étude des spectres d'absorption il faut une source de lumière à spectre continu. Un appareil qui répond à ce but est le tube à hydrogène, mis au point par MM. Chalonge et Lambrey (1). Ce tube à électrodes intérieures donne le spectre continu de l'hydrogène avec une grande intensité.

Le courant alternatif du secteur était transformé avec un petit transformateur, et le courant secondaire de 130 m. A. passé à travers le tube. Ce courant était assez fort mais n'était pas nuisible au tube qui avait un gros capillaire. Il était nécessaire de se servir de cette intensité pour le grand spectrographe, autrement il aurait fallu des temps de pose excessifs. Ces temps variaient de 5 à 15 minutes pour le grand spectrographe

(1) CHALONGE et LAMBREY. — *Rev. d'Opt.*, 8, 332, 1929.

et pour le petit qui allait plus loin dans l'ultraviolet il a fallu donner quelquefois des poses de 30 à 45 minutes pour avoir le bout du spectre. Ce tube donne un spectre qui est tout à fait continu dans les régions étudiées, sauf pour une raie d'absorption très faible de l'ultime du mercure à $2537 \text{ \AA}$ et de quelques faibles raies d'émission du Silicium qui forment un groupe autour de cette raie. Ces raies sont tellement nettes et faibles qu'elles ne gênent en aucune manière.

Le spectre est vraiment si continu qu'il a permis la mesure de raies d'absorption atomiques très fines et très faibles. Ceci montre combien ce tube convient bien à l'étude de spectres d'absorption.

Une autre propriété est que sa brillance spectrale peut demeurer sensiblement constante pendant plusieurs heures.

La lumière était projetée sur la fente du spectrographe avec une lentille quartz-fluorine.

Spectrographes :

Je me suis servi de deux spectrographes au cours de ce travail, un à grande dispersion et un autre plus petit. Le grand appareil Pellin avait un unique prisme de Cornu en quartz de 60° , longueurs d'arête 75 mm. La distance focale des lentilles est de 50 cm. pour la longueur d'onde $2500 \text{ \AA}$. Le châssis était légèrement courbe. Cet appareil servait pour l'étude jusqu'à $2100 \text{ \AA}$, au-dessous de cette longueur d'onde l'absorption des lentilles et du prisme était trop grande pour laisser

passer la lumière. Dans la région de 2100 Å° à 2500 Å° la dispersion sur la plaque était de 3,5 à 4 Å° par millimètre.

L'autre était un petit appareil de Hilger qui donne tout le spectre du visible jusqu'à 1800 Å° sur la même plaque. Il servait pour l'étude de la région au-dessous de 2100 Å°.

Plaques photographiques

Les plaques essayées étaient des Lumière bande mauve, des Crumière Aviator et des Guilleminot radio éclair. Pour les mesures de longueur d'onde on a trouvé que les plaques Lumière étaient les meilleures. Elles sont très rapides et ne donnent presque pas de voile, ce qui est une propriété très avantageuse pour la mesure des bandes très floues, on peut très bien voir une arête de tête de bande qui serait trop floue avec une plaque qui est voilée partout, surtout si le spectre est agrandi avec le microscope de la machine à diviser.

Pour les mesures photométriques les plaques aviator sont meilleures parce que leur émulsion est plus résistante aux égratignures qui causent beaucoup d'ennuis avec les plaques bande mauve, même si on prend beaucoup de soin. Aussi l'émulsion est-elle plus homogène et le grain plus fin.

Le révélateur utilisé était celui de Baldet au méthyl paramidophénol qui donne un facteur de contraste élevé.

Pour sensibiliser les plaques pour les longueurs

d'ondes inférieures à 2200 Å, on s'est servi de la méthode de Duclaux et Jeantet (1). La plaque est plongée dans une solution de 1 à 5 % d'huile brute dans de l'éther de pétrole. En enlevant la plaque de la solution, l'éther s'évaporise et laisse la plaque couverte d'une mince couche d'huile qui est fluorescente pour les radiations étudiées, et c'est la lumière de fluorescence qui impressionne la plaque. Avant le développement l'huile est enlevée avec de l'éther de pétrole propre. C'est une méthode très simple qui rend les plaques beaucoup plus sensibles et qui permet l'étude photométrique, ce qui n'est pas possible avec les plaques Schumann.

Fours

Les fours utilisés étaient de deux sortes. Premièrement un four ordinaire à fil de résistance, le fil étant enroulé autour d'un tube en terre réfractaire et le tout rendu calorifuge extérieurement. Ce four permettait d'atteindre la température de 500°C.

Pour des températures plus élevées on s'est servi d'un four à baguettes chauffantes fabriqué par la maison Poulenc. Le tube à chauffer passe à travers un large cylindre circulaire en terre dont les deux extrémités sont fermées par deux disques également en terre avec de larges trous au milieu pour laisser passer le tube en porcelaine qui contient le gaz à étudier. A la partie inférieure de chaque disque il y a deux trous

(1) DUCLAUX et JEANTET. — *Rev. d'Opt.*, 2, 385, 1923.

pour laisser passer deux baguettes de carbure de silice qui traversent le cylindre à mi-chemin entre le tube et la paroi. Latéralement il y a un trou dans la paroi du cylindre pour la mesure de la température. Quand on fait passer le courant les baguettes chauffent tout l'intérieur de la chambre du four. Ce four marche sur le secteur de 110 volts, le courant maximum passé étant 20 ampères. Dans une heure et demie on peut atteindre la température de 1350°C , et après un temps de chauffage plus long la température maximum atteinte est de 1400°C .

Le tube qui contenait le gaz était en porcelaine et avait 4 cm. de diamètre et 80 cm. de long, la partie chauffée ayant seulement 30 cm. Il était aussi long pour permettre le refroidissement des deux extrémités qui étaient fermées avec deux lames de quartz fondu transparent et poli, collées à la picéine. Pas loin des fenêtres étaient percés deux trous destinés à fixer deux tubes de verre pour le passage du gaz. Ces tubes étaient aussi collés à la picéine. Pour obtenir un refroidissement très efficace à chaque bout était enroulé sur 10 cm. un tube de plomb de petit diamètre, à travers lequel on pouvait passer un courant d'eau froide.

Il eut été préférable d'employer un tube de même longueur que l'intérieur du four ce qui eût permis d'avoir tout le gaz chauffé. J'ai essayé un tube court qui avait de petites fenêtres de quartz fixés avec un ciment que M. Arnulf de l'Institut d'Optique m'a donné. Le ciment se laissait bien chauffer à plus de 1000° , mais malheureusement il n'en était pas de même pour le

quartz qui se casse au-dessus de cette température.

Pour permettre les mesures quantitatives du coefficient d'absorption, on a utilisé un petit tube entièrement en quartz, mais ce tube était chauffé seulement dans le petit four.

Mesure de la température

Les températures élevées ont été mesurées avec un pyromètre optique à filament lumineux (1). On regarde l'intérieur du four à travers l'ouverture sur le côté avec le télescope du pyromètre. L'image tombe sur le filament d'une lampe électrique dont la brillance peut être variée au moyen d'une résistance variable. Pour avoir de la lumière monochromatique, on lui fait traverser un verre rouge. On fait varier le courant jusqu'à ce que le filament disparaisse dans l'image de l'intérieur du four. A ce moment ils ont la même brillance et on peut lire l'ampèremètre qui est gradué directement en température.

De cette manière on mesure la température de l'extérieur du tube qui renferme le gaz. Des contrôles ont été faits pour savoir s'il y avait une grande différence entre cette température et celle de l'intérieur. On a constaté qu'après avoir donné assez de temps pour que la température s'égalise, les observations de l'intérieur et de l'extérieur étaient sensiblement les mêmes.

Pour les températures où le tube n'est pas encore

(1) GLAZEBROOK. - *Dictionary of applied physics*, vol. 1, p 644.

lumineux la mesure a été faite avec un thermocouple fer-constantan gradué d'avance au moyen de points de fusion connus.

Mesure des longueurs d'onde

Dans la région étudiée le spectre du fer n'est pas très riche en raies, alors je me suis servi de l'étincelle du cuivre comme spectre étalon. Le spectre d'absorption est photographié avec une fente haute, ensuite le tube à hydrogène est remplacé par l'étincelle du cuivre sans bouger la lentille de projection ou le châssis. La hauteur de la fente est diminuée et le spectre du cuivre photographié, de sorte que les deux spectres se superposent sur la plaque, celui d'absorption dépassant le témoin en hauteur. Ceci permet la mesure très précise des positions relatives des raies avec la machine à diviser.

J'ai calculé la formule Hartmann pour différentes petites régions de la plaque. Pour contrôler la précision de la formule trouvée, j'ai fait la substitution pour quelques raies du cuivre. Les longueurs d'onde calculées devaient correspondre avec celles connues, à la précision des mesures près.

CHAPITRE II

SUR LA FORMATION D'OZONE

La réaction



est une réaction endothermique qui absorbe environ 30.000 calories pour la formation d'une molécule d'ozone. Ce chiffre est très approximatif, les différents auteurs diffèrent beaucoup entr'eux, les valeurs étant de 26.400 cal. (1) à 36.500 cal. (2). Une publication récente (3) donne comme valeur moyenne

$$27.000 \pm 1000; 2000 \text{ cal.}$$

Aux températures ordinaires l'équilibre de cette réaction est presque tout à fait du côté de l'oxygène, mais on s'attendrait à ce que l'équilibre se déplace vers la droite si la température s'élève.

On a très souvent cru constater la présence d'ozone

(1) CLEMENT. — *Ann. der Phys.*, 14, 341, 1904.

(2) V. d MEULEN. — *Abegg Handbuch der Anorg. Chemie.*

(3) SCHUMACHER et SPRENGER. — *Zeit Phys. Chem.*, B 6, 446, 1930.

dans l'oxygène chauffé dans des conditions favorables, mais la réaction a toujours été masquée par des facteurs extérieurs. La première chose qui gêne la détection chimique de l'ozone est la présence d'oxydes d'azote. Si l'oxygène chauffé contient une trace d'azote, la chaleur fait combiner l'oxygène à cet azote, formant des oxydes qui donnent les mêmes réactions chimiques que l'ozone.

Pour montrer la présence d'ozone il est indispensable de refroidir le gaz très rapidement, autrement l'ozone se décomposera, comme l'a montré très efficacement Fischer et Braehmer (1). Ils ont entouré une lampe à mercure d'un dispositif à refroidissement. L'oxygène est passé entre la lampe et la paroi froide où il y a un espace étroit. Si la paroi est chaude, au-dessus de 270°C, aucune trace d'ozone n'est trouvée, si au contraire on passe de l'eau froide pour la refroidir, on trouve de l'ozone, plus rapide est le courant d'eau, plus d'ozone est formé. Dans ce cas la formation d'ozone est surtout due à la radiation ultraviolette émise par la lampe, mais l'expérience suffit à montrer que pour conserver l'ozone le refroidissement doit être rapide.

Historique

En 1860 déjà Leroux (2) a constaté la formation d'ozone quand un courant d'air passe près d'un fil de

(1) FISCHER et BRAEHMER. — *Physikal. Zeit*, 6, 576, 1905.

(2) LEROUX. — *C. R.*, 50, 691, 1860.

platine chauffé par un courant électrique. Il se basait surtout sur l'odeur comme moyen de détection. Dans un mémoire paru dans les *Annalen der Physik* (1) Clément fait remarquer que tous les auteurs antérieurs qui avaient observé l'ozone dans des flammes ou avec le platine chauffé, n'ont pas éliminé la possibilité que les réactions chimiques observées pourraient aussi bien être dues à des oxydes d'azote. Il a eu des résultats entièrement négatifs. Son procédé était de souffler un courant d'oxygène préparé électrolytiquement, au-dessus d'un brûleur Nernst dans un tube qui était refroidi extérieurement avec de l'eau froide. Le succès de ses expériences était surtout dû au mode de détection employé. Il se servait de papier filtre imprégné de tetrabase, c'est-à-dire une solution alcoolique de tetraméthyl — p_2 — diamidophenylméthane. Ce produit se colore en violet en présence d'ozone et en jaune paille en présence d'oxydes d'azote.

C'est seulement en 1906 que la formation purement thermique de l'ozone a été démontrée sans aucun doute. Fischer et Braehmer (2) sachant la grande vitesse de décomposition de l'ozone à des températures élevées, ont eu l'idée d'accélérer le refroidissement de l'oxygène qui a été chauffé. Pour accomplir ceci ils se sont servi d'air ou d'oxygène liquide. Ils ont fait toute une série d'expériences. Un tube d'essai à deux tiers plein d'air liquide était refroidi extérieurement avec de l'air liquide

(1) CLÉMENT. — *Ann. d. Phys.*, 14, 334, 1904.

(2) FISCHER et BRAEHMER. — *Ber. d. Deut. Chem. Ges.*, 39, 940, 1906.

contenu dans un grand vase de Dewar. Dans ce tube était introduit un petit tube en quartz relié à un générateur d'hydrogène, le gaz étant allumé avant l'introduction. La flamme chauffait l'air liquide. Après ce chauffage le restant de l'air liquide était filtré et ensuite analysé avec le papier tetrabase, qui se coloriait en violet, montrant la présence d'ozone. On pouvait même voir l'ozone, un liquide bleu, quand on laissait évaporer l'air. Les oxydes d'azote solides étaient restés sur le filtre.

La même expérience a été essayée avec des flammes d'oxyde de carbone, d'acétylène, de sulfure d'hydrogène et même en introduisant du soufre ou du carbone allumé dans l'air liquide. Dans tous ces cas on a trouvé l'ozone.

Ils ont aussi essayé comme corps chaud un filament de platine chauffé au blanc et un brûleur Nernst, et aussi l'arc et l'étincelle entre des électrodes de platine. Dans ces deux derniers cas il y avait, en plus de la chaleur, l'action actinique des radiations émises. Les résultats étaient tous positifs.

Pour contrôler dans le cas du Brûleur Nernst s'il y avait action actinique, on l'avait mis dans un tube en quartz et introduit le tout dans l'air liquide. Dans ce cas il n'y avait pas de formation d'ozone, éliminant ainsi la radiation comme facteur dans le cas du brûleur.

Un essai quantitatif avec le brûleur Nernst dans l'oxygène liquide a donné à peu près 1 % d'ozone après 6 heures de chauffage, la température du brûleur étant

2200° C. Plus tard, avec un appareil amélioré pour empêcher l'évaporisation de l'oxygène, Fischer et Marx (1) ont trouvé 3,91 %.

Dans ces expériences l'ozone formé est dissous tout de suite dans l'oxygène liquide, alors on n'a vraiment pas l'équilibre des deux gaz à cette température. D'ailleurs les quantités trouvées sont en excès sur les valeurs données par les calculs basés sur le potentiel ou sur la chaleur de formation. Quelques auteurs croient qu'en dehors de l'action purement thermique il y a encore une action d'électrons libérés (2). D'autres (3) l'attribuent à la formation d'oxygène atomique formé par la voie de $H \cdot O^2$.

On comprend maintenant comment il est difficile, en raison de la vitesse de décomposition de l'ozone à des températures élevées, de faire des mesures chimiques sur cette réaction.

Mais il y a une propriété physique de l'ozone qui permet sa détection, et c'est von Wartenberg (4) qui l'a utilisée pour la première fois pour la réaction thermique. Il a eu l'idée de se servir de la forte absorption manifestée par l'ozone pour les radiations ultraviolettes autour de 2500 Å. Il se basait sur les mesures faites par Hallwachs (5) et Meyer (6).

Comme source de lumière il se servait d'une lampe à

(1) FISCHER et MARX. — *Ber. der D. Chem. Ges.*, 40, 111, 1907.

(2) MANCHOT et BAUER. — *Zt. f. Anorg. Chem.*, 133, 341, 1924.

(3) VON WARTENBERG. — *Ber. der D. Chem. Ges.*, 53, 2192, 1920.

(4) VON WARTENBERG. — *Phys. Zeit.* 11, 1168, 1910.

(5) HALLWACHS. — *Ann. der Phys.*, 30, 602, 1909.

(6) MEYER. — *Ann. der Phys.*, 12, 849, 1903.

mercure en quartz. La lumière passait à travers un four en forme d'un tube à résistance d'Iridium, couvert à l'intérieur de MgO . De l'autre côté du four était un prisme en quartz et la lumière après réfraction tombait sur une cellule photoélectrique. Le courant photoélectrique était mesuré pour une température donnée avec le tube rempli successivement d'oxygène et d'azote pour faire la comparaison. La plus haute température obtenue était 1900°C .

Il a observé que l'absorption due à l'oxygène s'étalait vers les plus grandes longueurs d'onde et à la température de 1900°C . la région d'absorption de l'ozone est complètement masquée par cette absorption.

Méthode pour la détection

Dans ses expériences von Wartenberg (1) s'était servi d'une cellule photoélectrique et d'une lampe à mercure, or, au-dessous de 2100 Å l'énergie de la lampe est trop petite et au-dessus de 2540 Å la sensibilité de la cellule est trop petite.

Il y a une autre méthode de mesure, celle de la photométrie photographique, mise au point par MM. Fabry et Buisson (2), qui existe dans la comparaison de la densité de l'impression produite sur une plaque photographique par la lumière qui a traversé la substance à étudier, avec la densité produite par des affaiblissements

(1) *Loc. cit.*

(2) FABRY et BUISSON — *J. de Phys.*, 3, 196, 1913

connus de la lumière incidente. Une description plus détaillée de cette manière de mesure sera donnée plus tard quand la mesure du coefficient d'absorption de l'ammoniaque sera décrite.

On a pensé à faire passer de la lumière à spectre continu à travers l'oxygène chauffé et d'analyser cette lumière avec un spectrographe. S'il y avait de l'absorption due à l'ozone on pourrait mesurer le noircissement de la plaque en cet endroit. Le coefficient d'absorption de l'ozone a été très soigneusement mesuré par MM. Fabry et Buisson (1), En se servant de ces données il serait possible de déterminer l'épaisseur d'ozone dans le tube chauffé. On emploie couramment cette méthode pour la détermination de l'épaisseur d'ozone dans la haute atmosphère (2).

Comme von Wartemberg avait observé que l'oxygène a une forte absorption dans la région qu'il a étudiée à des températures élevées et comme sa cellule photoélectrique n'était pas très sensible au dessus de $2540 \text{ \AA}$, on a pensé que s'il y avait de l'absorption due à l'ozone, il serait possible de l'observer au-dessus de la région étudiée par lui, région où peut-être l'oxygène ne serait plus gênant. Justement la méthode photographique est beaucoup plus sensible et convient beaucoup mieux à une telle étude.

(1) *Loc. cit.*

(2) FABRY et BUSSON. — *J. de Phys.*, 2, 197, 1921.

Précautions et résultats

L'oxygène provenant d'une bombe est préalablement séché avec l'anhydre phosphorique et l'acide sulfurique concentré. On fait ensuite passer un courant de ce gaz à travers le tube en porcelaine pour bien le débarrasser d'azote et de vapeur d'eau. Après que la température maximum a été atteinte, on passe encore le gaz pour enlever les impuretés qui ont pu être dégagées du tube. Quand la température est devenue constante on prend le spectre de la lumière qui a traversé le tube.

SÉCHAGE.

Le gaz comprimé était sans doute très sec parce que même sans le sécher préalablement, les résultats obtenus ont été les mêmes, les bandes d'absorption de l'oxygène ayant la même définition. Avec l'oxygène humide elles sont plus faibles (1).

CONVECTION.

Pour avoir une température plus uniforme et pour que la colonne de 30 cm. de gaz soit bien chauffée sans être trop refroidie par convection dans la partie froide du tube, j'ai mis deux disques en porcelaine, ayant un petit trou de 5 mm, de diamètre au milieu. Ces disques étaient mis à 30 cm de distance l'un de l'autre de façon à former une petite chambre dans la partie chauffée du tube. Comme les trous pour le passage de la lumière

(1) FUCHTBAUER et HOLM. — *Phys. Zeit*, 26, 343, 1925.

étaient très petits, il a fallu donner des temps de pose plus longs.

DÉCOMPOSITION.

Il est connu que la lumière ultraviolette d'un arc électrique peut ozoniser l'oxygène, observation faite pour la première fois par Lenard (1). Plus tard Regener (2) a fait des expériences plus précises et a trouvé que les radiations en dehors de la bande d'absorption d'ozone avaient l'effet de transformer l'oxygène en ozone, tandis que les radiations de même longueur d'onde que cette bande avaient une action destructive sur l'ozone.

Il se peut que le tube à hydrogène détruise l'ozone formé par la chaleur. Pour faire le contrôle on fait des poses intermittentes de 5 secondes espacées d'une minute. Dans cet intervalle l'ozone détruit par la lampe pourrait se reformer.

Pour contrôler l'action contraire de formation d'ozone on irradie l'oxygène avec le tube pendant un quart d'heure avant de prendre le spectre.

Dans ces deux cas les plaques ne montrent aucun signe d'absorption due à l'ozone, ce qui montre que les deux effets de formation et de destruction sont, ou bien balancés, ou tellement faibles qu'ils sont négligeables.

TEMPS DE CHAUFFAGE.

Pour contrôler si l'équilibre oxygène-ozone serait long à s'établir, on agit sur le temps de chauffage, le tube

(1) LENARD. — *Ann. der Phys*, 1, 486, 1900.

(2) REGENER. — *Ann. der Phys.*, 20, 1033 1906.

étant chauffé à 1350° pendant une heure et demie. Les spectres d'absorption pris au commencement et à la fin sont pareils.

PRESSION.

Quand la pression augmente, la quantité d'ozone en équilibre avec l'oxygène augmente aussi. J'ai essayé l'effet de la pression, mais avec le tube en porcelaine chauffé à 1400°C, je ne l'ai portée qu'à une atmosphère et demie. Le tube était fermé à froid et relié à un manomètre. Quand la température s'élève la pression augmente à cause de l'expansion du gaz. Il n'y avait pas de différence entre les spectres à pression atmosphérique et ceux à haute pression.

CATALYTIQUE.

Perman et Greaves (1) ont cru constater qu'un peu d'ozone était formé quand un courant d'oxygène est passé sur du MnO_2 chauffé au rouge. Pour contrôler cet effet j'ai mis du MnO_2 dans la paroi chauffée du tube. Aucun effet n'était produit.

Discussion des résultats

A la température de 1400°, les bandes d'absorption de l'oxygène sont déjà faiblement visibles dans la région de 2536 Å°, la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'ozone. Ici les bandes ont l'apparence de raies

(1) PERMAN et GREAVES. — *Proc. Roy. Soc.*, 80, 353, 1908.

d'absorption fines et très rapprochées. Ceci met une limite à la température maximum à laquelle on peut faire des mesures sur l'absorption de l'ozone, cette température ne devant pas être de beaucoup au-dessus de 1400°C .

Dans aucun cas l'absorption caractéristique de l'ozone ne se manifestait. Ceci peut être dû à deux causes :

Premièrement, il n'y a pas assez d'ozone formé ou

Deuxièmement, il y a bien de l'ozone, mais l'absorption a changé avec la température.

Von Wartenberg (1) a fait une expérience sur l'influence de la température sur cette absorption. Il a trouvé qu'à -80°C et à 155°C elle avait la même largeur, mais il n'a pas mesuré le coefficient.

Il aurait été intéressant de voir ce qui se produirait si on chauffait de l'ozone à 1400°C . Par la méthode employée ceci n'est pas possible parce que les deux bouts du tube étant refroidis il resterait toujours un peu d'ozone qui n'a pas été chauffé.

Von Wartenberg donne quelques valeurs de l'absorption due à l'oxygène à des températures différentes. Avec ces valeurs j'ai fait les graphiques absorption-température pour les différentes longueurs d'onde étudiées, pour voir si les courbes avaient des discontinuités dues à un commencement d'absorption par l'ozone superposée à celle de l'oxygène. Les courbes sont régulières, mais on ne peut pas tirer de conclusion, parce que il y a seulement quatre valeurs pour chaque longueur d'onde et la température n'était pas constante pour

(1) *Loc. cit.*

toute la longueur d'oxygène chauffé, bien qu'une correction ait été faite dans l'évaluation.

Les clichés d'absorption de l'oxygène à froid et à 1400° C ont été étudiés à l'aide du microphotomètre enregistreur décrit dans le chapitre 4. Les deux tracés se superposent exactement, montrant que l'absorption est la même dans les deux cas.

Calcul de l'équilibre oxygène ozone

La méthode de calcul du pourcentage d'ozone en équilibre avec l'oxygène à des températures données basée sur des données thermiques, est très bien expliquée dans le traité de Lewis (1). On se sert du théorème de Nernst sous la forme

$$\text{affinité } A = Q - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3$$

qui à l'aide de l'isotherme de van 't Hoff

$$RT \log K = RT \sum \nu \log C + A$$

et la formule de Clapeyron relative aux pressions de vapeur donne finalement l'équation.

$$\log_{10} K = \frac{Q}{4,571 T} + \sum \nu 1,75 \log_{10} T - \frac{\beta}{4,571} T + \sum \nu C$$

En se servant de cette formule, Rideal (2) donne la table suivante calculée d'après la formule

$$\log X = -\frac{32000}{4,571 T} - 0,875 \log T + 0,0005 T - 1,2 + \frac{1}{2} \log p$$

(1) W. LEWIS. — *Traité de chimie physique*, t. II, p. 342.

(2) RIDEAL. — *Ozone*, p. 45.

où x est la fraction d'oxygène transformée en ozone en équilibre à la température T et à la pression p .

TABLEAU I

Température °C.	X	
	Press. 1 atmosph.	Pression 10.000 atmosph.
1000	10 - 10	10 - 8
2000	10 - 7	10 - 5
3000	10 - 5	10 - 3

Il y a encore une méthode de calcul de l'équilibre, celle basée sur le potentiel entre les électrodes d'oxygène et d'ozone, d'après la formule de Helmholtz.

$$V = \frac{RT}{2F} \log \frac{p_1}{p_2}$$

Rideal (1) donne la table suivante pour deux valeurs extrêmes du potentiel, 0,83 volts et 0,46 volts

TABLEAU II

Fraction d'ozone	Temp. d'équilibre V = 0,83 volts	Temp. d'équilibre V = 0,46 volts
0,1	7900° A	4400° A
0,01	3950	2200
0,001	2630	1460
0,0001	1970	1100
0,00001	1580	880

Connaissant le coefficient d'absorption maximum de l'ozone (2) on peut calculer l'affaiblissement qui serait

(1) RIDEAL. — *Ozone*, p. 43.

(2) FABRY et BUISSON. — *J. de Phys.* 3, 196, 1913.

produit dans le cas actuel si les quantités calculées étaient présentes dans le tube.

On a
$$I = I_0 10^{-ad}$$

où a est le coefficient d'absorption $= 120 \text{ cm}^{-1}$ $d = 30 x \text{ cm}$ = épaisseur d'ozone, x étant la fraction d'ozone dans la longueur 30 cm. du tube.

En prenant la valeur $x = 10^{-7}$ pour 2000° dans la table 1, on a que le rapport entre la lumière incidente et transmise

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-0.0036} = 0,9992$$

et l'épaisseur d'ozone $= 3 \times 10^{-6} \text{ cm.}$

Ceci est une quantité qui est trop faible pour la détection photométrique. Le calcul a été fait pour la température 2000° qui est beaucoup plus haute que la température maximum atteinte dans ce travail, et on voit que même à cette température il faut une longueur d'oxygène chauffé beaucoup plus grande pour déceler l'ozone, si toutefois le calcul est exact. Ces résultats peuvent être en accord avec l'expérience.

En se servant des valeurs de la table 2 on a pour 0,83 volts à 1310° C (ou 1580° A)

épaisseur d'ozone $= 0,0003 \text{ cm.}$

$$\text{et } \frac{I}{I_0} = 0,92$$

Pour 0,46 volts à 1190° C (1460° A)

épaisseur d'ozone $= 0,03 \text{ cm.}$

$$\frac{I}{I_0} = 0,0025$$

Si l'ozone était présent en quantités aussi grandes que l'indiquent ces deux derniers calculs, il aurait été très facilement décelable, surtout dans le dernier cas où l'absorption de la radiation $2536 \text{ \AA}$ est presque complète.

Enfin, en supposant que le coefficient d'absorption de l'ozone ne change pas beaucoup avec la température, cette expérience indique que les valeurs trouvées expérimentalement pour le potentiel oxygène ozone sont trop basses.

CHAPITRE III

LES BANDES D'ABSORPTION DE L'OXYGÈNE

Il est bien connu que le nombre d'onde d'une bande moléculaire peut s'écrire

$$\nu = \nu_e + \nu_n + \nu_m$$

où ν_e est la grandeur du saut électronique,

ν_n celle due à l'oscillation et ν_m celle due à la rotation.

L'énergie de vibration d'un oscillateur anharmonique est donnée par l'expression

$$E_n = h (\omega_0 n - \frac{1}{2} \omega_0 x n^2 + \dots)$$

où n est un nombre quantique, ω_0 la fréquence d'oscillations d'amplitude très faible, et x est une petite constante dépendante de la loi de force entre les deux noyaux.

En prenant les origines des bandes de rotation comme points de repère, on a pour les bandes de vibration

$$\nu = \nu_e + (\omega'_0 n' - \omega'_0 x' n'^2 + \dots) - (\omega''_0 n'' - \omega''_0 x'' n''^2 + \dots)$$

où le nombre quantique de l'état initial de vibration est n' et de l'état final n'' en émission, ou autrement écrit

$$\nu = \nu_e + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2)$$

Les bandes d'absorption connues

Les bandes d'absorption dues à la molécule neutre d'oxygène ont été observées pour la première fois par Schumann (1) dans la région de 1850 Å°. Cette absorption, aussi observée par Lyman (2), a été étudiée avec plus de détail par Bloch (3) et Leifson (4), ce dernier étudiant les régions plus réfringibles a trouvé des têtes de bande jusqu'à 1757 Å°.

Ces bandes sont aperçues quand on prend des spectres dans l'air, elles viennent dans le fond continu accompagnant les spectres d'émission. Elles sont dues à l'absorption de l'oxygène continu dans l'air. Les bandes de vibration sont bien séparées et on a étudié la structure des lignes de rotation.

Duclaux et Jeantet (5) ont découvert quatre bandes différentes dans la région de 1900 Å° à 2000 Å°, qui apparaissent seulement quand la longueur d'oxygène traversée par la lumière dépasse 50 cm.

(1) LYMAN. — *The Spectroscopy of the extreme ultraviolet*, p. 95.

(2) LYMAN. — *Astrophys. Journ.*, 27, 87, 1908.

(3) L et E. BLOCK. — *C. R.*, 158, 1161, 1914.

(4) LEIFSON. — *Astrophys. Journ.*, 63, 73, 1925.

(5) DUCLAUX et JEANTET. — *C. R.*, 173, 581, 1921.

Enfin, Fuchtbauer et Holm (1) ont étudié le spectre d'absorption de l'oxygène chauffé à 1050° C. Comme spectre continu ils se sont servi d'une étincelle condensée de zinc. La lumière traversait un tube d'oxygène de 60 cm. de longueur chauffé dans un four électrique. Ils ont observé qu'à cette température il y a beaucoup de bandes nouvelles qui apparaissent vers les régions de plus grande longueur d'onde.

Avec l'aide de Kratzer ils ont pu distinguer quelques têtes de bandes et les ont classifiées dans une table avec les têtes déjà connues, donnant les nombres quantiques de vibration. En chauffant, des états quantiques plus hauts sont excités. Les bandes de Duclaux et Jeantet apparaissent seulement avec une grande épaisseur parce qu'il y a très peu de molécules dans cet état à la température ordinaire.

Ossenbruggen (2) a fait une étude théorique sur la structure de ces bandes d'absorption et en plus sur les bandes d'émission observées par Runge (3). Il est arrivé à la conclusion que toutes ces bandes sont dues au même saut électronique, que Mulliken (4) attribue à la transition $S \rightarrow S$, probablement $^3S \rightarrow ^3S$.

Il fait l'allocation des nombres quantiques de vibration et donne une table et la formule

$$\nu = 49349,1 + (707,9 n' - 13,3 n'^2) - (1565,37 n'' - 11,37 n''^2)$$

(1) FUCHTBAUER et HOLM. — *Loc. cit.*

(2) OSSENBRUGGEN. — *Zt. fur. Phys.*, 49, 167, 1928.

(3) RUNGE. — *Physica*, 4, 234, 1921.

(4) MULLIKEN — *Phys. Rev*, 32, p. 213 et 882, 1928.

Résultats expérimentaux

En chauffant l'oxygène pour constater la présence d'ozone, j'ai trouvé les bandes d'absorption de Fuchtbauer, mais comme la température était beaucoup plus haute que celle obtenue par lui, ces bandes vont à des longueurs d'ondes plus grandes.

Les clichés obtenus ont l'apparence de spectres de raies. La cause en est qu'il y a un tel enchevêtrement de bandes qu'il est difficile de distinguer les caractéristiques des spectres moléculaires. Cet enchevêtrement devient de plus en plus grand vers les grandes longueurs d'onde. Ici l'absorption est moins forte parce que le nombre de molécules dans les états quantiques supérieurs de vibration est moins grand, chose qui complique la mesure.

L'étude a été faite avec le grand spectrographe en quartz déjà décrit qui donnait une dispersion de $3,5 \text{ Å}^\circ$ à 4 Å° par millimètre dans la région étudiée de 2150 Å° à 2540 Å° . Il aurait même été avantageux d'employer un appareil à plus grande dispersion encore. A cause de l'enchevêtrement il a été impossible de faire la mesure de la structure fine des bandes de rotation qui se composent chacune d'une branche P et d'une branche R, la branche Q est absente. J'ai seulement mesuré les têtes pour les différentes bandes de vibration. Elles sont assez floues mais bien marquées et à cause de cela il ne faut pas se servir d'un microscope de haut agrandissement pour la mesure des clichés.

Les têtes des bandes deviennent de plus en plus mar-

quées quand la température s'élève à 1400° C, j'ai pu en mesurer plusieurs jusqu'à 2330 Å° région jusqu'à laquelle l'absorption est grande, il est vrai qu'elle continue jusqu'au delà de 2530 Å° mais à cause de leur faiblesse (sans considérer le plus grand enchevêtrement) il n'est plus possible de distinguer les têtes, ce qui serait seulement possible si on pouvait élever la température. A 1050°, température maximum employée par Fuchtbauer, la mesure est beaucoup plus difficile, sinon impossible, au-dessus de 2200 Å°.

J'ai agi un peu sur la pression comme dans le chapitre 2. A $1\frac{1}{2}$ atmosphères le spectre d'absorption reste sensiblement constant, les bandes ne deviennent pas plus marquées.

On pourrait peut-être dire que ces bandes sont dues à des oxydes d'azote formées sous l'influence de la chaleur, provenant de l'azote présent dans l'oxygène comme impureté. Pour éliminer cette possibilité on a chauffé de l'air. Les bandes obtenues étaient beaucoup plus faibles, tandis que si elles étaient dues à des oxydes d'azote elles auraient été plus fortes. L'azote commercial qui contient un peu d'oxygène ne donne pas de bandes du tout.

L'enchevêtrement est cause qu'il y a quelques régions sur le cliché qui ont l'apparence d'être des têtes de bande. En comparant avec le nombre de têtes données par la formule elles sont peu nombreuses au-dessous de 2300 Å° ; au-dessus au contraire elles deviennent trop nombreuses pour justifier l'application de la for-

mulé, et l'on y pourrait trouver des têtes pour presque n'importe quelle formule. Seule une hausse de température pourrait peut-être éclaircir les vraies positions.

La mesure a été faite à 0,2 A° près, les arêtes étant trop floues pour permettre une plus grande précision. Les longueurs d'onde ont été calculées à l'aide des formules Hartmann et les nombres d'ondes dans le vide trouvés dans les tables de Kayser.

λ	ν_e	ν_c	$\Delta\nu$	n'	n''
2160,7	46267	46264	+ 3	0	2
2167,8	46115	46118	— 3	2	3
2167,8	46115	46110	+ 5	7	5
2178,3	45893	45888	+ 5	4	4
2189,5	45658	45660	— 2	9	6
2193,4	45577	45575	+ 2	6	5
2199,6	45449	45450	— 1	1	3
2208,3	45270	45274	— 4	3	4
2213,7	45159	45166	— 7	8	6
2220,7	45017	45014	+ 3	5	5
2233,4	44761	44756	+ 5	0	3
2236,3	44703	44698	+ 5	10	7
2237,9	44671	44669	+ 2	7	6
2240,0	44629	44632	— 3	2	4
2250,1	44429	44425	+ 4	4	5
2260,1	44232	44242	— 10	9	7
2265,1	44137	44135	+ 2	6	6
2273,7	43968	43964	+ 4	1	4
2282,1	43806	43811	— 5	3	5
2285,2	43746	43750	— 4	8	7
2294,5	43569	43572	— 3	5	6
2310,1	43275	43271	+ 4	0	4
2315,6	43172	43169	+ 3	2	5
2325,6	42986	42984	+ 2	4	6
2332,9	42852	42848	+ 4	9	8
2352,0	42504	42501	+ 3	1	5
2359,5	42369	42369	0	3	6

Le tableau ci-contre donne dans la colonne 1 les longueurs d'onde des arêtes mesurées λ ; colonne 2 ces longueurs transformées en nombres d'ondes par centimètre dans le vide ν_e ; colonne 3 les nombres d'ondes calculées d'après la formule

$$\nu = 49349,1 + (707,9 n' - 13,3 n'^2) - (1565,37 n'' - 11,37 n''^2)$$

Colonne 4 les différences $\Delta\nu = \nu_e - \nu_c$.

Colonnes 5 et 6 donnent les valeurs de n' et de n'' les nombres quantiques de l'état final et de l'état initial en absorption.

On voit que les nombres d'ondes calculés et trouvés expérimentalement correspondent très bien. La précision des mesures est de 5 cm^{-1} .

Le tableau 4 donne les nombres d'ondes dans le tableau des nombres quantiques de vibration. Les valeurs trouvées par les auteurs antérieurs sont aussi données, ces valeurs ont été prises dans le mémoire de Ossenburg.

TABLEAU IV

n''	n'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0				50712	51353	51968	52556	53118	53653	54150			Schumann, Bloch, Leisan.
1							51002	51564	52099	52596			Duciaux et Jeantel.
2		46267.					49471						
3		44761	45449	46115			47962	48524	49059	49556			Fuchbauer et Holm.
4		43275	43968	44629	45270	45893	45477	47038	47573	48070			
5			42504	43172	43806	44429	45017	45577	46115				
6					42369	42986	43569	44137	44671	45159	45658		
7										43746	44232	44703	
8											42852		
9													
10													
11		33506											
12		32202											
13		30921											
14		29662											
15		28427											
16		27214											
17		26024											

Bandes d'émission de Runge

Les chiffres très noirs indiquent les valeurs trouvées dans ce travail.

CHAPITRE IV

MESURE ET PHOTOMÉTRIE DES BANDES DU GAZ AMMONIAC

Spectres d'émission

On connaît trois spectres d'émission du gaz ammoniac.

1° La bande Schuster décrite par lui comme une bande large et floue dans le jaune-vert observée dans les tubes à décharge électrique. Lecoq (1) la sépare en deux bandes larges et diffuses à $5643 \text{ \AA}$ et à $5681 \text{ \AA}$ même avec une dispersion de $5,5 \text{ \AA}$ par mm. Rimmer (2) n'a pas pu observer une structure de lignes.

2° Les bandes α , observées par Eder et Valenta (3) dans la flamme d'ammoniac dans l'oxygène, occupe la région de $4000 \text{ \AA}$ à $6600 \text{ \AA}$ et consiste en environ

(1) LECOQ. — *C. R.* 101. 42, 1885.

(2) RIMMER — *Proc. Roy Soc.* 103, 696, 1923.

(3) EDER et VALENTA. — *Atlas der typischer Spektren.*

3000 lignes qui n'ont pas une régularité simple de structure (1);

3° La bande ultra violette observée par Eder (2) est à 3360 Å et a une structure de lignes qui a été mesurée par Fowler et Gregory (3). On observe aussi cette bande quand on passe une décharge électrique à travers un mélange d'hydrogène et d'azote en toutes proportions (4). Elle est très persistante et même après des heures de décharges elle ne disparaît pas. On est arrivé à la conclusion qu'elle est due à un composé plus stable de N et de H que le NH^3 (4) (5) (6) (1).

Rimmer fait remarquer que probablement seulement les bandes floues de Schuster sont dues au molécule NH^3 et que la bande α est due à un commencement de décomposition, tandis que la bande ultra-violette est due à une décomposition plus avancée.

Les bandes d'absorption connues

Ces bandes ont été étudiées notablement par trois auteurs. Duclaux et Jeantet (7) ont étudié l'absorption du gaz ammoniac dilué par l'air au point de vue absorption atmosphérique. Ils ont trouvé que l'absorption consiste en une série de bandes, chaque groupe de la

(1) RIMMER. — *Loc. cit.*,

(2) Atlas, *loc. cit.*

(3) FOWLER et GREGORY. — *Phil. Trans. A* 218, 351, 1919.

(4) LEWIS. — *Astr. J.* 40, 154, 1914

(5) BAIR. — *Astr. J.* 52, 301, 1920.

(6) BARRAT. — *Proc. Roy. Soc.*, 98, 40, 1920.

(7) DUCLAUX et JEANTET. — *J. de Phys.*, 4, 115, 1923.

série est composé de deux petites bandes d'absorption dissymétriques séparées par une région étroite de transmission. Les groupes de plus courte longueur d'onde disparaissent et l'absorption devient continue quand l'épaisseur augmente. Il a mesuré les longueurs d'onde suivantes en Å°.

2170; 2162; 2125; 2122; 2088; 2085

Ferrières (1) a fait une étude plus détaillée, le gaz était pur, les pressions variaient de 5 à 760 mm. et les longueurs des tubes d'absorption de 2 cm. à 2 mètres. En réglant la pression et la longueur, il a résolu les séries en triplets, la bande d'absorption la moins réfrangible du groupe de Duclaux et Jeantet était en réalité deux bandes. Il a mesuré les coefficients d'absorption de quatre groupes.

Les longueurs d'onde et les coefficients correspondants sont donnés dans le tableau suivant :

TABLEAU V

λ	a	λ	a
—	—	—	—
2247	—	2171	—
2245	0,22	2167	5,5
intervalle	0,13	intervalle	3,3
2239	0,21	2163	4,5
			2086
			2083
2213	—	2129	—
2211	1,65	2126	—
intervalle	1,07	intervalle	4,7
2206	1,54	2122	—
			intervalle
			2079

(1) FERRIÈRES. — C. R. 178, 1924, 202.

Sous une épaisseur de 2 mètres à la pression atmosphérique on ne voit que le début de la bande générale vers $2265 \text{ \AA}$ et dès $2260 \text{ \AA}$ l'absorption est devenue totale. Ferrières a observé que les groupes étaient répartis régulièrement à des intervalles moyens de 900 cm^{-1} , sauf le premier intervalle qui était plus petit.

Leifson (1) a fait une étude de l'absorption dans l'ultraviolet lointain jusqu'à $1515 \text{ \AA}$. Il s'est servi d'une cuve de 15 mm. A la pression de 3 mm. le spectre est réparti dans une série de bandes qui ont comme intervalle moyen 900 cm^{-1} . Il n'a pas observé la structure de chaque groupe comme les auteurs cités plus haut. Aussi, la longueur d'onde qu'il donne pour la bande la moins réfrangible ne correspond pas avec celle donnée par les autres auteurs et mesurée dans ce travail.

Procédé expérimental

Les spectres d'absorption de l'ammoniac ont été étudiés à des températures différentes de 20° à 1380°C , la méthode d'étude étant la même que celle employée pour l'oxygène. Le gaz a été obtenu de deux manières. Ou bien une solution pure d'ammoniaque était chauffée avec de l'oxyde de calcium pur et le gaz dégagé passé à travers plusieurs flacons contenant de la chaux vive pure pour bien le sécher, ou bien le gaz était pris d'une bombe d'ammoniac sous pression très pur.

Aux températures élevées j'ai passé un courant de

(1) LEIFSON. — *Astr. Journ.* 1, 73, 1926

gaz ammoniac à travers le tube juste avant de prendre le cliché, parce que ce gaz se décompose à la température de 1400°C . Crafts (1) a observé que la décomposition thermique est lente et n'est assez grande pour être observée qu'après 7 ou 8 minutes. Pour contrôler l'effet de la chaleur, j'ai rempli le tube à 1380°C de gaz ammoniac et pris le spectre après 10, 20, 40 et 60 minutes. A la fin le gaz était seulement légèrement plus transparent vers les courtes longueurs d'onde. Le gaz décomposé est évidemment remplacé par celui de la partie froide du tube.

Résultats

A la température de 15°C , 80 cm. de gaz ammoniac absorbe toute la lumière au-dessous de 2255 Å . En le diluant avec de l'air, les bandes vers les régions plus réfrangibles apparaissent. Si maintenant on élève la température, l'absorption devient plus grande pour les courtes longueurs d'onde, la coupure à 2255 Å se rétrécit jusqu'à 2260 Å à 170° . En même temps des bandes de même structure que celles observées par les autres auteurs apparaissent vers les plus grandes longueurs d'onde. En gros, chaque groupe a deux régions d'absorption séparées par une région de transmission, qui a comme largeur moyenne 60 cm^{-1} .

(1) CRAFTS: — *C. R.*, 90, 309, 1880.

TABEAU VI

Région d'absorption	Région de transmission	Région d'absorption	Largeur de la région de transmission	
			de	à
2161,5	2164,4	2168,7	2163,3	2165,5
2206,8	2209,5	2212,6	2207,0	2211,0
2239,2	2243,3	2247,1	2242,3	2244,5
2278,2	2281,1	2286,6	2279,8	2282,8
2335,0	2338,2	2344,2	2336,5	2340,6
2381,9	2387,8	2394,0	2386,8	2389,7
2421,9	2427,0	2433,1	2424,5	2429,5
	2470,5		2468,6	2473,0

La table 6 donne les valeurs moyennes des longueurs d'onde de chaque bande. Comme elles sont très floues, il est impossible de faire des mesures précises, et les longueurs d'onde sont données à 0,5 Å° près.

Les trois premières sont les bandes qu'on observe à froid avec l'ammoniac dilué ou à faible épaisseur.

Le tableau suivant donne les températures approximatives d'apparition des différents groupes.

TABEAU VII

Température	Remarques
15°	Absorption générale au dessous de 2255 Å°.
130°	On aperçoit le groupe 2281.
300°	Groupe 2281 bien marqué.
500°	Groupe 2281 devenu tellement absorbant qu'il y a absorption générale à cet endroit. Les trois groupes 2338, 2388 et 2427 sont apparus et sont faibles mais nettement visibles.

700°	{	Les trois groupes 2338, 2388 et 2427 sont très bien marqués.
900°	{	Groupe 2338 très absorbant et groupe 2471 faiblement visible.
1100°		Absorption complète dans la région 2338.
1380°	{	Groupe 2471 plus net, groupe 2427 très bien marqué, région 2338 très absorbante, absorption complète au-dessous de 2370 Å°.

Il est curieux que les trois groupes 2338, 2388 et 2427 apparaissent ensemble presque à la même température, cependant le plus réfrangible est le plus absorbant des trois. Le groupe 2370 est encore très flou à 1380°, mais sa partie de transmission est très nette.

TABLEAU VIII

Absorption		Transmission		Absorption	
ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
46250		46188		46096	
	950		943		914
45300		45245		45182	
	655		682		694
44645		44563		44488	
	764		738		768
43881		43825		43720	
	1068		1070		1075
42813		42755		42645	
	843		888		887
41970		41867		41758	
	693		676		671
41277		41191		41087	
			726		
		40465			

TABLEAU IX

Groupe	Longueur d'onde		$\Delta\nu$
2281	2283,6	43777	40
	2285,7	43737	58
	2288,7	43679	66
	2292,2	43613	
2338	2341,9	42687	67
	2345,6	42620	82
	2350,1	42538	
2389	2389,3	41840	31
	2391,1	41809	42
	2393,5	41767	59
	2396,9	41708	78
	2401,4	41630	
2427	2435,1	41054	53
	2438,2	41001	77
	2442,8	40924	112
	2449,5	40812	129
	2457,3	40683	

La table 8 donne les nombres d'ondes pour les trois parties de chaque groupe avec les différences $\Delta\nu$ entre les nombres successifs.

Les différences ne sont plus toutes égales à 900 cm^{-1} comme elles le sont au-dessous de 2200 A° . La différence entre les deux groupes les plus réfrangibles présents à froid est 650 cm^{-1} ; pour les nouveaux qui apparaissent elle monte à 1050 cm^{-1} pour redescendre après. Il est impossible de formuler une loi exacte pour ces différences parce que les bandes ne sont pas assez nettes.

On peut distinguer une structure fine dans les composantes les moins réfrangibles des groupes. Ces petites bandes sont floues aussi, ce qui ne permet pas une mesure précise. Les différences entre les nombres d'onde successifs deviennent de plus en plus grandes au fur et à mesure qu'on s'éloigne vers le rouge. Le tableau IX donne les longueurs d'onde avec les nombres d'ondes ν et les différences $\Delta\nu$ en cm^{-1} .

TABLEAU X

λ	ν	$\Delta\nu$
2263	44175	
2278	43885	290
2319,0	43109	
2327,5	42951	158
2335,0	42813	138
2363.5	42297	
2372,1	42144	153
2381,9	41970	174

De plus il y a encore des bandes étroites entre les groupes. Il n'est pas possible de voir à quelle composante du groupe ces bandes appartiennent, il se peut même qu'elles soient indépendantes. Dans la table 10 elles sont données avec les composantes les plus réfrangibles des groupes desquels elles sont les plus rapprochées, les différences $\Delta\nu$ sont données aussi. Sauf pour la première, les différences ne sont pas loin de 150 cm^{-1} .

Discussion

Toutes ces bandes sont très floues et ne permettent pas une mesure exacte, ainsi ne peut-on trouver des formules pour les représenter. Il est probable que les différents groupes sont dus à des états différents de vibration, et la structure fine à des bandes de rotation.

Ces bandes peuvent être regardées comme dues à la molécule d'ammoniac, parce qu'elles ont la même structure générale que les bandes observées à froid. En plus, dans le spectre d'émission la bande attribuée à cette molécule, comme la bande de Schuster, est floue, tandis que celles qu'on attribue à un composé plus stable d'azote et d'hydrogène ont une structure nette comme la bande α et la bande ultraviolette (1).

L'élévation de température permet, si on peut dire, un réglage très étendu du nombre de molécules dans un certain état d'excitation. Comme il y a une différence de température entre les extrémités et le centre du

(1) Voir début de ce chapitre.

tube, il se trouve qu'il y a des molécules dans des états différents, ce qui aide peut-être pour arriver à distinguer une structure qui n'est pas visible à froid. A froid il faut agir sur l'épaisseur et sur la pression pour trouver par tâtonnement les meilleures conditions pour observer une bande, méthode qui est plus compliquée que la seule élévation de température.

Fowler et Gregory (1) ont pu identifier un grand nombre de lignes dans le spectre solaire qui sont dues à la bande ultraviolette à 3360 Å du gaz ammoniac. Rimmer (2) a analysé la bande α au même point de vue et a constaté que cette bande n'est pas présente dans le spectre solaire. Ceci prouve que dans la région d'émission du soleil, l'azote et l'hydrogène sont combinés pour faire le composé qui donne la bande 3360 mais pas le composé qui donne la bande α .

Il se peut que le gaz ammoniac soit présent dans le soleil dans les régions extérieures de température moins élevée que dans la région d'émission. Dans ce cas il doit y avoir l'absorption trouvée dans les expériences de ce travail. On ne peut faire de contrôle parce que la lumière au-dessous de 2900 Å est coupée par l'ozone dans la haute atmosphère. Si l'ammoniac est présent, il doit exercer une influence considérable sur les radiations de courte longueur d'onde qui peuvent arriver à la haute atmosphère.

Duclaux et Jeantet (3) ont constaté que l'ammoniac

(1) *Loc. cit.*

(2) *Loc. cit.*

(3) *Loc. cit.*

présent dans l'atmosphère laisserait encore passer des rayons de 2140 à 2100 Å, c'est-à-dire au-delà de la région d'absorption de l'ozone atmosphérique. La supposition qu'il y a du gaz ammoniac dans le soleil pourrait expliquer la coupe complète du spectre solaire au-dessous de 2900, d'autant plus si l'ammoniac est à des températures relativement élevées.

S'il y a bien de l'ammoniac dans le soleil, il pourrait être formé par la combinaison directe de ses éléments sous l'influence de la chaleur. Ste Claire Deville (1) a cru constater la formation d'ammoniac directe d'azote et d'hydrogène à des températures élevées. Afin de faire le contrôle, le tube en porcelaine est rempli des deux gaz, 3 parties d'hydrogène pour une partie d'azote, et porté à la température de 1400° C. Le spectre d'absorption est photographié avec le petit spectrographe Hilger. Les bandes caractéristiques de l'ammoniac n'ont pas été observées. Il serait intéressant de faire la même expérience avec un appareil qui peut aller dans la région de Schumann où ce gaz est plus absorbant.

Photométrie des bandes de l'Ammoniac

COEFFICIENT D'ABSORPTION :

Si un faisceau de lumière monochromatique d'intensité I traverse une colonne de gaz de longueur dx , le faisceau émergent est moins intense que le faisceau ori-

(1) WURTZ. — *Dictionnaire de chimie*.

ginal d'une quantité $d I$. Supposons que la quantité d'intensité absorbée soit $a I dx$ où a est la fraction de lumière absorbée par unité de longueur de la substance absorbante. Alors on a

$$- d I = a I dx$$

En intégrant entre les valeurs I et I_0 pour x et 0 et d pour x , on a

$$\log \frac{I}{I_0} = - ad$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité après avoir traversé une épaisseur d du gaz. a est le *coefficient d'absorption*.

Ceci peut s'écrire

$$I = I_0 e^{-ad}$$

ou bien $I = I_0 10^{-ad}$ en rapportant les logarithmes à la base 10.

LOI DE NOIRCISSEMENT D'UNE PLAQUE.

Un faisceau de lumière d'intensité I_0 est réduit à l'intensité I après avoir traversé une plaque photographique impressionnée.

La *densité* de la plaque est définie par la relation (1).

$$D = \log \frac{I_0}{I}$$

Si un éclairage monochromatique E produit le noircissement de densité finale D après développement

(1) FABRY. — *Rev. d'Opt.*, 1, 1924.

HARRISON. — *J. O. S. Am.*, 49, 267, 1929

et séchage, on a pour différentes valeurs d'E (les temps de pose étant égaux) l'équation

$$D = A + \gamma \log E$$

pour la région d'exposition normale. On appelle γ le *facteur de contraste*.

Pour les temps de pose différents l'équation devient

$$D = A + \gamma' \log E t^p$$

J'ai employé seulement des poses à temps égaux sur la même plaque.

Procédé expérimental

Pour faire l'étude du coefficient d'absorption par la méthode photographique, il est nécessaire de se servir de réducteurs pour réduire l'intensité de la source d'une proportion connue.

Ces réducteurs doivent être neutres, autrement il faudrait faire un étalonnage très long. Le choix peut se porter sur trois méthodes :

1° Mettre des écrans d'ouvertures différentes sur la face de sortie du dernier prisme du spectrographe (1) ;

2° Se servir de coins photographiques (2) mis devant la plaque ;

3° Se servir de grilles (3).

La première méthode est très satisfaisante mais il

(1) FABRY et BUISSON. — *J. de Phys*, 3, 197, 1913.

(2) DOBSON, GRIFFITH, HARRISON. — *Photographic photometry*.

(3) HARRISON. — *J. O. S. Am.*, 18, 493, 1929.

est souvent difficile de réaliser les conditions nécessaires. Il faut que le prisme soit éclairé uniformément.

La seconde a l'avantage d'être très vite parce qu'il suffit de faire une seule pose avec le coin en position, mais comme les coins ne sont pas très neutres, il faut les étalonner pour différentes longueurs d'onde.

Alors le choix s'est porté sur la troisième. Les grilles sont des toiles en laiton noircies par oxydation dans une flamme et préparées suivant les précautions données par Harrison (1). Elles étaient au nombre de cinq et ont été employées séparément sans superposition. Comme indique cet auteur, elles sont très neutres et les phénomènes de diffraction sont très petits si l'image de la source est large comparée à la fente du spectrographe.

Les densités des grilles sont déterminées au moyen du microphotomètre enregistreur Chalonge et Lambert. Elles ont les valeurs :

0,15 ; 0,38 ; 0,57 ; 0,78 ; 0,98 ; à 0,02 près.

La grille est mise sur la face de la lentille de projection.

La fente du spectrographe à 30μ d'ouverture. Les temps de poses ont été choisis pour donner assez de noircissement dans les bandes les plus absorbantes qui devaient venir sur la plaque. Ces poses étaient de 10 à 15 minutes, et étaient tenues constantes pour la même plaque ainsi que l'intensité de la source.

L'ammoniac était contenu dans un petit tube de silice de longueur 11,7 cm. avec des faces de quartz

(1) HARRISON. — *J. O. S. Am.*, 18, 493, 1929.

transparent et avec deux tubes sur le côté pour laisser passer un courant de gaz. Le tube était entouré d'une mince tôle de cuivre rouge et autour de cette tôle était enroulé du gros fil également de cuivre rouge, pour égaliser la température. Le tout était introduit dans le four et les deux extrémités du four fermées avec de la tôle d'amiante ayant deux fenêtres de quartz. Ceci assurait une grande uniformité de température de l'ammoniac absorbant.

Le four est porté à la température voulue, un courant d'ammoniac passé pour chasser les impuretés, le courant arrêté et le tout laissé pendant un quart d'heure pour obtenir une température constante. Après cela seulement on fait la pose en surveillant la constance de la température et de la source. Après, on passe un courant d'azote pour chasser le gaz ammoniac et on fait les poses avec les différentes grilles interposées.

Le développement de la plaque a seulement lieu le lendemain pour éliminer les erreurs provenant de la modification de l'image latente. Le développement est long pour obtenir la valeur la plus élevée possible pour le facteur de contraste sans cependant le prolonger jusqu'à ce que le voile chimique devienne prononcé.

L'emploi du microphotomètre

Les densités des plaques ont été mesurées au moyen du microphotomètre Chalonge et Lambert (1).

(1) CHALONGE et LAMBERT. — *Revue d'Opt.*, 6, 404 1926.

La lumière d'une petite lampe réglable tombe sur une fente. Au moyen d'un microscope une petite image de cette fente tombe sur la plaque à mesurer. Après avoir traversé la plaque, la lumière tombe sur une cellule photoélectrique. Le courant photoélectrique est amplifié et produit la déflexion d'un galvanomètre qui envoie un petit spot de lumière sur une feuille de papier photographique tenue sur un chariot qui est entraîné par un moteur électrique. Ce chariot donne un mouvement à la plaque de façon à ce que l'abscisse du tracé sur le papier soit un agrandissement régulier du cliché, tandis que les ordonnées donnent la quantité de lumière transmise par le cliché.

Pour avoir la lampe du microphotomètre à régime constant elle est allumée une heure avant de commencer l'enregistrement. Si elle est au régime constant, le spot a une dérive régulière. Pour avoir la position de l'axe des abscisses, il faut enregistrer au commencement et à la fin la position du spot pour zéro éclairage de la cellule. Ceci se fait en collant du papier noir sur le cliché, sur chaque côté de la région à enregistrer, le papier sert à couper la lumière et ainsi le spot revient au zéro. En joignant ces deux positions on a l'axe des abscisses. L'axe des ordonnées est tracé avant de commencer l'enregistrement. On déplace le chariot du cliché jusqu'à ce que la lumière traverse la partie la plus claire à enregistrer, le volet de la cellule est maintenant retiré et le spot trace l'axe.

Pour avoir les tracés comparables, la déflexion du spot pour une même densité doit être la même. Pour

faire le contrôle, on place un écran devant la lampe qui éclaire la fente, on enlève la plaque et on mesure les positions du spot avec la lampe allumée puis éteinte. Ceci se fait juste avant et après chaque enregistrement. A la fin la déflexion est de 1 % à 2 % moins grande qu'au commencement. Pour la ramener à la même valeur qu'elle avait au commencement on change l'intensité de la lampe d'éclairement au moyen d'un rhéostat.

Si y_0 est la déflexion pour la partie claire de la plaque et y celle pour une partie du cliché, la densité de cette partie est $\log y_0/y$. On veut la densité du corps qui se trouve sur le trajet de la lumière qui a impressionné la plaque. Les cinq valeurs D des grilles interposées sont connues, alors on peut tracer la courbe D fonction de $\log y_0/y$, mais comme y_0 reste constante, on peut tracer D fonction de $\log y$, et par interpolation des valeurs de $\log y$ pour le gaz ammoniac on peut trouver les valeurs correspondantes de D .

Maintenant on a pour le coefficient d'absorption a

$$I = I_0 10^{-ad} \quad \text{où } d \text{ est l'épaisseur du gaz}$$

$$\text{C'est-à-dire :} \quad ad = \log \frac{I_0}{I} = D$$

$$\therefore \quad a = \frac{D}{d}$$

RÉSULTATS NUMÉRIQUE :

Le tableau XI donne les valeurs numériques du coefficient d'absorption par cm pour les trois parties du premier nouveau groupe à apparaître en chauffant.

La colonne du milieu donne les valeurs pour la partie de transmission et les deux autres celles des parties d'absorption.

TABLEAU XI

Température	2278 A°	2281 A°	2283 A°
87°	0,0085	0,0051	0,0094
130°	0,016	0,011	0,018
174°	0,022	0,015	0,024
220°	0,031	0,020	0,032
250°	0,044	0,029	0,044
300°	0,082	0,053	0,082

Les coefficients d'absorption pour les deux parties d'absorption ont à peu près les mêmes valeurs. Ils croissent très vite avec la température, beaucoup plus vite que celui de la partie de transmission.

CHAPITRE V

GAZ DIVERS L'OXYDE DE CARBONE

Le gaz a été préparé par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide formique. Ensuite on l'a passé à travers une solution de K O H , l'acide sulfurique concentré, le K O H solide et le $\text{P}^{\text{a}} \text{O}^{\text{b}}$.

Le spectre de bandes de l'oxyde de carbone est un des mieux connus. Des études détaillées ont été publiées par différents auteurs (1).

Les bandes qui ont été observées en absorption sont les bandes du quatrième groupe positif observées par Schumann (2), Lyman (3) et Leifson (4) de 1545 à 1264 $\text{\AA}$, et les bandes de Cameron (5) dont les groupes

(1) BIRGE. — *Phys. Rev.* 28, 1158, 1926 Herzberg *Z. fur Phys.* 52, 815, 1929.

(2) LYMAN. — *Spectr. extreme ultraviolet.*

(3) LYMAN. — *Astr. J.* 27, 87, 1908.

(4) LEIFSON. — *Astr. J.* 1, 73, 1926.

(5) CAMERON. — *Phil. Mag.* 1, 405, 1926.

$n'' = 0$ pour $n' = 0$ à 4 ont été observés par Hopfield (1) en plus Hopfield et Birge (2) ont observé 9 systèmes d'absorption entre 920 et 2064 Å°.

Dans ce travail les bandes qui sont trop loin dans l'ultraviolet n'ont pu être observées. Deux des bandes de Cameron pour $n'' = 0$ et $n' = 0$ et 1 sont très claires sur les clichés. Ces bandes sont très faibles en absorption et il faut une grande épaisseur de gaz pour les observer. A froid cette épaisseur était de 80 cm.

La formule de vibration est

$$\nu = \nu_0 + (1724,78 n' - 14,47 n'^2) - (2149,74 n'' - 12,70 n''^2)$$

où ν_0 a les 5 valeurs 48329,9 ; 48492,4 ; 48473,6 ; 48455,6 ; 48426,3 parce que chaque bande est un quintuplet (3).

Les bandes observées ont comme longueur d'onde 1989,9 à 1993,4 et 2059,8 à 2066,8 Å°.

Quand la température s'élève elles deviennent plus faibles mais on n'observe pas de nouvelles bandes.

Les bandes pour $n'' = 1$ et $n' = 0,1,2$ ayant comme longueur d'onde 2136, 2079, et 2010 Å° sont bien dans la région d'observation. Comme le tube est chauffé seulement sur 30 cm. la longueur absorbante à chaud est beaucoup moins grande que celle à froid, ceci peut expliquer la non-apparition de ces bandes.

(1) HOPFIELD. — *Phys. Rev.* 29, 356, 1927.

(2) HOPFIELD et BIRGE. — *Phys. Rev.* 29, 922, 1927.

(3) ASUNDI. — *Proc Roy. Soc.* 124, 277, 1929.

Les bandes Cameron sont dues à la transition (1) 1^1S — 2^5P où l'état normal de la molécule CO est un état 1^1S (2).

Quand la température était portée à $1000^{\circ}C$ et plus, une raie d'absorption apparaissait à $2833,3 \text{ \AA}$, correspondant exactement à la bande (0,0) du troisième groupe positif dû à la transition 2^5P à un niveau supérieur (2). Cette absorption se présente sous forme de raie, alors elle est due sans doute à un atome d'une impureté dans le tube. Une longue série de contrôle sont été faits, qui ont abouti à la constatation que la raie apparaissait quand le tube était rempli d'un gaz réducteur et qu'elle était due au plomb.

Le gaz carbonique

On a préparé ce gaz par l'action d'acide sulfurique dilué sur du carbonate de soude pur et on l'a séché sur l'acide sulfurique concentré et l'anhydre phosphorique.

Le CO^2 à froid donne un spectre d'absorption dont 4 bandes ont été mesurées par Leifson (3) entre 1692 et $1647 \text{ \AA}$. Il n'y a pas d'absorption spécifique dans la région étudiée ici. Quand on chauffe à $1400^{\circ}C$, l'absorption générale au-dessous de $2500 \text{ \AA}$ croît beaucoup.

(1) JOHNSON et ASUNDI. — *Proc. Roy. Soc.* 123, 560, 1929.

(2) JOHNSON. — *Discussion on Molecular Spectra*, Faraday Soc., sep. 1929.

(3) LEIFSON. — *Loc. cit.*

L'acide chlorhydrique

On prépare ce gaz en faisant tomber de l'acide chlorhydrique concentré dans l'acide sulfurique concentré, et on sèche le gaz dégagé sur de l'acide sulfurique concentré.

Ce gaz attaque les tubes en caoutchouc (1). Au commencement je n'y avais pas fait attention et j'ai trouvé un spectre d'absorption avec beaucoup de bandes. J'ai fait ensuite bouillir les tubes dans de l'acide HCl concentré et je m'en suis servi juste pour faire les joints entre les tubes de verre.

Il n'y a pas de spectre spécifique d'absorption à froid, 80 cm. de ce gaz laisse passer la lumière jusqu'à $2180 \text{ \AA}$ à la pression atmosphérique.

Au-dessus de 1000°C le tube en porcelaine est attaqué et un brouillard est formé qui cause une forte absorption générale. A 1300° une bande d'absorption très large et floue apparaît entre 2370 et $2550 \text{ \AA}$, elle peut être due au brouillard, mais il est plus probable qu'elle est due à l'acide chlorhydrique parce qu'elle a la même apparence que les bandes observées par Leifson (2) dans 15 mm. de ce gaz à la pression de $1/50$ atmosphère, qui ont comme longueurs d'onde 2150 à 1850 : 1750 à 1650 ; 1580 à 1290 et $1270 \text{ \AA}$ au delà du champ d'observation.

(1) IMES. — *Astr. J.*, 50, 251, 1919.

(2) LEIFSON. — *Loc cit.*

La vapeur de plomb

Avec le CO chauffé il y a des raies d'absorption qui apparaissent. Les mêmes raies se produisent avec d'autres gaz réducteurs, c'est qu'elles doivent être dues à une impureté quelconque dans le tube.

Ces raies apparaissent même avec un autre tube en porcelaine. Il y a une forte raie à $2833,3 \text{ A}^\circ$, qui est la longueur d'onde d'une raie d'émission du plomb. J'ai mis du plomb dans le tube et l'ai chauffé dans une atmosphère d'oxyde de carbone, puis d'azote et d'hydrogène ensuite.

Il y a toute une série de raies d'absorption. Trois des fortes raies observées dans le tube sont dues au plomb comme impureté, elles ont comme longueur d'onde $2053,4$; $2170,1$; $2833,3 \text{ A}^\circ$. Dans l'azote elles sont nettes et étroites, tandis que dans l'oxyde de carbone et l'hydrogène elles sont larges. Pour la raie 2833 l'arête la moins réfrangible est nette, et pour la raie 2170 au contraire c'est l'arête la plus réfrangible qui est nette.

Les raies ultimes d'émission du plomb sont à 4058 et à $3683,6 \text{ A}^\circ$. Elles ne sont évidemment pas les premières raies à venir en absorption quand il y a des traces de plomb.

Ces mêmes raies ont été observées en absorption en étudiant le spectre d'absorption du cuivre par Zumstein (2) parce que le plomb était présent comme impureté.

(2) ZUMSTEIN. — *Phys. Rev.* 25, 523, 1625 et *Phys. Rev.* 26, 183, 1923,

De plus, j'ai observé les raies suivantes :

2138,72 (forte) due au zinc.

2163,1 ; 2179,1 ; 2181,8 2224,6 ; 3247,5.

3273,9 A°, toutes faibles, dues au cuivre.

RÉSUMÉ

1. La formation d'ozone à des températures élevées a été étudiée au moyen de la méthode photographique. Rien n'a pu être décelé à 1400°C. On arrive à la conclusion que si le coefficient d'absorption de l'ozone ne change pas avec la température, le potentiel oxygène-ozone établi expérimentalement est trop bas.

2. Les bandes d'absorption de l'oxygène à des températures élevées ont été observées jusqu'à 2540 Å. Des têtes de bande ont été mesurées et classifiées d'après une formule de vibration.

3. Cinq groupes nouveaux de bandes ont été observés dans le gaz ammoniac à chaud. Un commencement de structure fine a été observé et mesuré.

4. Quelques coefficients d'absorption du gaz ammoniac à des températures élevées ont été mesurés.

5. L'oxyde de carbone donne deux des bandes de Cameron, mais en chauffant il n'y en a pas de nouvelles qui apparaissent,

6. L'absorption générale du gaz carbonique au-dessous de 2500 Å° croît beaucoup en chauffant à 1400°.

7. L'acide chlorhydrique donne une large bande d'absorption à 1350°C.

8. J'ai observé quelques raies d'absorption dues au plomb, au cuivre et au zinc.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'Effet Raman

Vu et approuvé :

Paris, le 6 janvier 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

1931. Saint-Amand (Cher). - Imp. A CLERC
